

Rec'd PCT/PTO 11 MAY 2005

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-077321
 (43)Date of publication of application : 24.03.1998

(51)Int.CI. C08F291/00
 C08F 2/44
 C08L101/00
 G02B 1/04
 // C08F 20/38

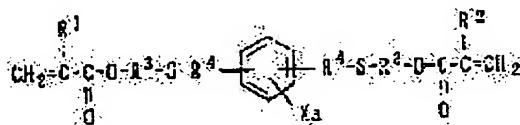
(21)Application number : 09-056009 (71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP
 (22)Date of filing : 11.03.1997 (72)Inventor : SAKAI AKIHIKO
 KUBOTA TETSUYA

(30)Priority
 Priority number : 08179116 Priority date : 09.07.1996 Priority country : JP

(54) RESIN COMPOSITION AND MEMBER OBTAINED BY CURING THE SAME BY ACTIVE ENERGY RAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition comprising an amorphous thermoplastic resin and a specific bis(meth)acrylate, excellent in chemical and thermal resistances and suitable as an optical lens, etc., instead of a glass base.



SOLUTION: This resin composition comprises (A) 99-1wt.% amorphous thermoplastic resin and (B) 1-99wt.% bis(meth)acrylate curable by active energy rays.

Preferably, the component A is an amorphous polyolefin, especially a ring-opening polymer or its hydrogenated polymer of tetra-3-dodecen having a polar group or its derivative, and the component B contains at least one kind of bis(meth)acrylate selected from compounds of formula I [R1 and R2 are each H or methyl; R3 and R4 are each a 1-6c hydrocarbon; X is a halogen, a 1-6C alkyl, etc.; (a) is 0-4] and II [R5 and R6 are each H or methyl; (b) is 1 or 2; (c) is 0 or 1].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3540115
[Date of registration] 02.04.2004
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-77321

(43)公開日 平成10年(1998)3月24日

(51) Int.CI. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F291/00	MPZ	C08F291/00	MPZ	
2/44	MCS	2/44	MCS	
C08L101/00	KAS	C08L101/00	KAS	
G02B 1/04		G02B 1/04		
// C08F 20/38	MMU	C08F 20/38	MMU	
		審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全10頁)		

(21)出願番号 特願平9-56009
(22)出願日 平成9年(1997)3月11日
(31)優先権主張番号 特願平8-179116
(32)優先日 平8(1996)7月9日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者 坂井 昭彦
茨城県牛久市東瑞穴町1000番地 三菱
化学株式会社筑波事業所内
(72)発明者 久保田 哲哉
茨城県牛久市東瑞穴町1000番地 三菱
化学株式会社筑波事業所内
(74)代理人 弁理士 長谷川 晓司

(54)【発明の名称】樹脂組成物及びこれを活性エネルギー線により硬化させてなる部材

(57)【要約】

【課題】 光学レンズ、光ディスク基板、液晶基板、カラーフィルタ、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子等のガラス基板に代えて、耐薬品性に優れておりガラス基板より衝撃強度においても優れた樹脂組成物を提供する。

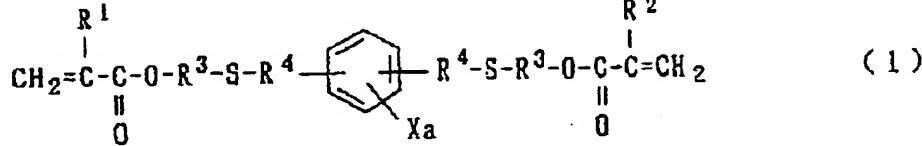
【解決手段】 非晶質熱可塑性樹脂99~1重量%と活性エネルギー線により硬化可能なビス(メタ)アクリレート1~99重量%とよりなる樹脂組成物及びこれを活性エネルギー線により硬化させてなる部材。

【特許請求の範囲】

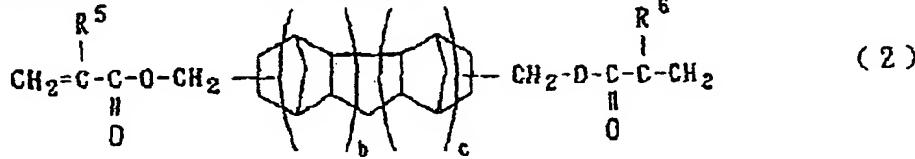
【請求項1】 非晶質熱可塑性樹脂99～1重量%と活性エネルギー線により硬化可能なビス(メタ)アクリレート1～99重量%とよりなる樹脂組成物。

【請求項2】 非晶質熱可塑性樹脂が非晶質ポリオレフィンであることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 非晶質ポリオレフィンが極性基を有するテトラ-3-ードデセンもしくはその誘導体又は/及び極性基を有するビシクロヘプト-2-エンもしくはその誘導体の開環重合体又はこれら開環重合体の水素添加物である請求項2記載の樹脂組成物。



[式(1)中、R¹及びR²は、互いに異なってもよく、水素原子又はメチル基を示す。R³及びR⁴は、互いに異なってもよく、炭素鎖中に酸素原子及び/又は硫黄原子を有してもよい炭素数1～6の炭化水素基を示す。Xはハロゲン原子又は炭素数1～6のアルキル基及び炭素数



[式(2)中、R⁵及びR⁶は、互いに異なってもよく、水素原子又はメチル基を示す。bは1又は2を示し、cは0又は1を示す。]

【請求項6】 非晶質熱可塑性樹脂の屈折率とビス(メタ)アクリレートを活性エネルギー線により硬化した樹脂の屈折率との差が0.05以下であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 非晶質熱可塑性樹脂99～1重量%と活性エネルギー線により硬化可能なビス(メタ)アクリレート1～99重量%とよりなる樹脂組成物を活性エネルギー線により硬化させてなる部材。

【請求項8】 アイソット衝撃強度が0.5kgf·cm/m²以上であることを特徴とする請求項7記載の部材。

【請求項9】 部材がシート状又はフィルム状に成形されてなり、部材の平行光線透過率が80%以上であることを特徴とする請求項7又は8記載の部材。

【発明の詳細な説明】

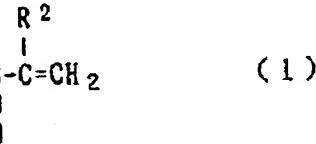
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐薬品性、耐熱性の良好なガラス代替用樹脂組成物及び該樹脂組成物を活性エネルギー線により硬化した部材に関するものであ

【請求項4】 非晶質ポリオレフィンが極性基を有するテトラ-3-ードデセンもしくはその誘導体又は/及び極性基を有するビシクロヘプト-2-エンもしくはその誘導体と他の環状オレフィンとの開環重合体又はこれら開環重合体の水素添加物である請求項2記載の樹脂組成物。

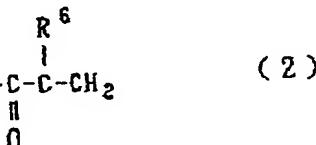
【請求項5】 活性エネルギー線により硬化可能なビス(メタ)アクリレートが下式(1)及び(2)より選ばれた少なくとも1種のビス(メタ)アクリレートを含んでなることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【化1】



1～6のアルコキシ基から選ばれた置換基を示し、aは0～4の整数を示す。但し、aが2以上の整数の場合には、複数のXは互いに異なってもよい。]

【化2】



り、例えば、透明板、光学レンズ、光ディスク基板、プラスチック液晶基板、プラスチックカラーフィルタ、プラスチック太陽電池基板、タッチパネル、光学素子等に好適に利用できる。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ガラス代替用途としては、非晶質熱可塑性樹脂が透明性の点から使用されてきている。しかしながら、非晶質熱可塑性樹脂は耐薬品性に劣ること、また耐熱性についてもガラス転移温度以上では流動してしまうため使用できる範囲が限定されるという問題がある。そのため、特開平6-116406号には、耐薬品性を改良する目的で非晶質熱可塑性樹脂層の表面に光硬化性樹脂層を設けたものが提案されているが、該光硬化性樹脂層が外力等によって傷ついた場合、溶剤等により容易に膨潤および溶解してしまうという欠点がある。

【0003】 一方、一般に耐熱性改善の目的で熱可塑性樹脂に過酸化物を添加して、熱可塑性樹脂を架橋する方法が提案されているが、この場合、樹脂自体を反応させるため使用できる樹脂が限定されてしまい、現状ではポリエチレン樹脂に使用されているに過ぎず、非晶質熱可塑性樹脂を架橋することにより耐熱性を向上させること

が困難である。他方、光硬化した樹脂自体は、耐薬品性に優れているが、耐衝撃性に劣るために成型物が薄物の場合、割れやすいという欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みガラス基板に代えて、透明板、光学レンズ、光ディスク基板、プラスチック液晶基板、プラスチックカラーフィルタ、プラスチック太陽電池基板、タッチパネル、光学素子等に好適に利用できる樹脂組成物及び部材を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本願発明は、非晶質熱可塑性樹脂99～1重量%と活性エネルギー線により硬化可能なビス(メタ)アクリレート1～99重量%とよりなる樹脂組成物に関し、また本願発明の請求項6記載の発明は、該樹脂組成物を活性エネルギー線により硬化させてなる部材に関する。以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】本発明の樹脂組成物は、非晶質熱可塑性樹脂と活性エネルギー線により硬化するビス(メタ)アクリレートとからなる。本発明の非晶質熱可塑性樹脂とは、X線解析法による結晶化度が5%以下のものであり、具体的にはPS(ポリスチレン)、SAN(ステンニアクリロニトリル共重合体)、PC(ポリカーボネート)、PMMA(ポリメチルメタクリレート)、PES(ポリエーテルスルфон)、PAR(ポリアリレート)、非晶質ポリオレフィン、PPO(ポリフェニレンオキサイド)、PVC(ポリ塩化ビニル)、ポリシクロヘキシルメタクリレート、フルオレン共重合ポリエステル等が挙げられる。このうち、非晶質ポリオレフィンは複屈折が生じ難く、また、吸湿性が小さいため利用可能な用途が広くなり好ましい。非晶質ポリオレフィンとは、環状構造を有する重合体であり、その構造、性質より非晶質ポリオレフィンと言える樹脂である。具体的な非晶質ポリオレフィンの例としては、次のようなものが挙げられる。

【0007】(A) シクロペントジエンもしくはその誘導体とノルボルナジエンもしくはその誘導体との付加反応物と、ビニル基を有する化合物との共重合体又はその共重合体の水素添加物である。ここで、ビニル基を有する化合物とは、 α -オレフィン、1,3-共役ジエン、スチレン及びスチレン誘導体から選ばれた不飽和單量体である。 α -オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブチレン等が、1,3-共役ジエンの具体例としては、ブタジエン、イソブレン、ペンタジエン等が、スチレン誘導体の具体例としては、 α -メチルスチ

レン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、 α -エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロエチルスチレン、p-メチル- α -メチルスチレン等が挙げられる。なお、これらは2種類以上の混合物としても使用することができる。

【0008】(B) ジシクロペントジエンもしくはその誘導体とエチレンとの付加反応物と、上記ビニル基を有する化合物との共重合体又はその共重合体の水素添加物。

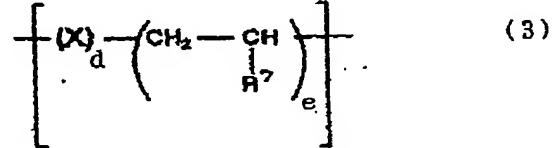
(C) 極性基を有するテトラ-3-ードデセンもしくはその誘導体又はノルボルナジエンもしくはその誘導体の開環重合体又はこれら開環重合体の水素添加物。

【0009】(D) 極性基を有するテトラ-3-ードデセンもしくはその誘導体又はノルボルナジエンもしくはその誘導体と他の環状オレフィンとの開環重合体又はこれら開環重合体の水素添加物。

以上において、(A)および(B)の非晶質ポリオレフィンとしては、下記一般式(3)で表される非晶質樹脂が例示できる。

【0010】

【化3】

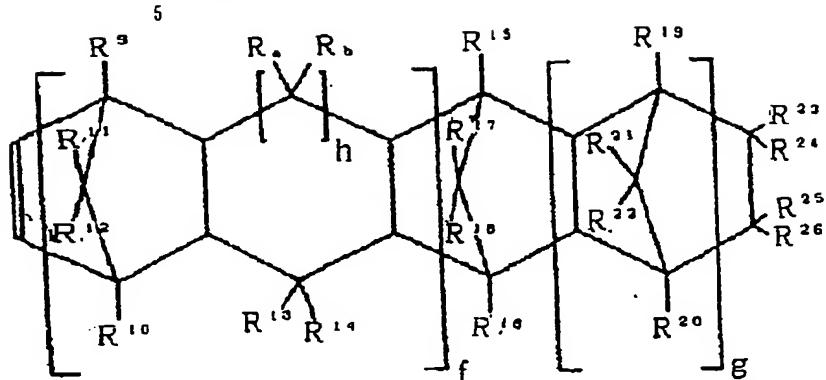


【0011】[式(3)中、d及びeは互いに異なってもよく、1以上の整数をそれぞれ示す。R'は水素原子、炭化水素基又はC_nH_mR'基を表し、R?は水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン化炭化水素基又はハロゲン原子を示す。炭化水素基はメチル基、エチル基等が挙げられる。また、Yはシクロペントジエン、シクロペントジエン誘導体、ノルボルナジエン、ノルボルナジエン誘導体、ジシクロペントジエン、ジシクロペントジエン及びこれらの水素添加物を示す。]

【0012】ここで、シクロペントジエンないしその誘導体とノルボルナジエンないしその誘導体との付加反応物の水素添加物、又はジシクロペントジエンないしその誘導体とエチレンとの付加反応物とは、下記一般式(4)で表されるものである。

【0012】

【化4】



(4)

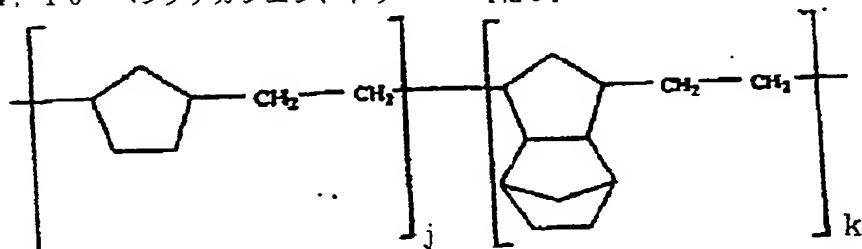
【0013】 [式(4)] 中、fは0又は1の整数を示す。gは0又は整数を示す。hは0又は1を示す。R'～R¹⁶ならびにR_aおよびR_bは、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭化水素基よりなる群から選ばれる原子又は基を表し、R¹⁵～R¹⁸は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ、該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また、R¹¹とR¹²とで、またはR¹³とR¹⁴とでアルキリデン基を形成していてもよい。]

【0014】 以上の式(4)で示される化合物としては、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4,4,0,1^{1,5},1^{1,11}]−3−ードデセン、ヘキサシクロ[6,6,1,1^{1,4},1^{10,11},0^{2,7},0^{1,11}]−4−ヘプタデセン、オクタシクロ[8,8,0,1^{1,3},1^{1,7},1^{11,11},1^{12,13},0^{2,4},0^{1,11}]−5−ードコセン、ペンタシクロ[6,6,1,1^{1,4},0^{2,7},0^{1,11}]−4−ヘキサデセン、ヘプタシクロ[8,8,0,1^{1,3},1^{1,7},0^{2,4},0^{1,11}]−5−エイコセン、ペンタシクロ[6,5,1,1^{1,4},0^{2,7},0^{1,11}]−4−ペンタデセン、ペンタシクロ[6,5,1,1^{1,4},0^{2,7}]−4,10−ペンタデカジエン、トリ

シクロ[4,3,0,1^{1,4}]−3−デセン、トリシクロ[4,4,0,1^{2,5}]−3−ウンデセン、ペンタシクロ[7,4,0,1^{1,4},1^{1,11},0^{2,7}]−3−ペントデセン、ヘプタシクロ[8,7,0,1^{1,4},1^{1,11},1^{1,11},0^{2,7},0^{1,11}]−4−エイコセン、ペンタシクロ[8,4,0,1^{1,4},1^{1,11},0^{2,7}]−3−ヘキサデセン、ヘプタシクロ[8,8,0,1^{1,4},1^{1,11},1^{1,11},0^{2,7},0^{1,11}]−5−ヘンエイコセン、イナシクロ口[10,9,1,1^{1,4},1^{1,11},1^{1,11},0^{2,7},0^{1,11}]−5−ペントコセン、ノナシクロ口[10,10,1,1^{1,4},1^{1,11},1^{1,11},0^{2,7},0^{1,11},0^{1,11},0^{1,11}]−5−ヘキサコセン等、及びこれらの骨格に次のような置換基を有した誘導体が挙げられる。置換基として、塩素基、臭素基、フッ素基、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ブチル基、シクロヘキシル基、エチリデン基、プロピリデン基、ベンジル基等が挙げられる。

【0015】 次に、(C)の非晶質ポリオレフィンとしては、例えば、下記一般式(5)で表される非晶質重合体が挙げられる。

【化5】



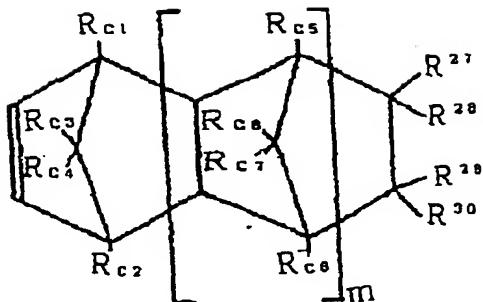
【0016】 [式(5)] 中、j及びkは互いに異なってもよく0又は1以上の正の整数を示す。また、環状5員環単位には、ハロゲン原子又は炭化水素基等の置換基を有していてもよい。]

極性基を有するテトラシクロ[4,4,0,1^{1,5},1^{1,11}]−3−ードデセンもしくは誘導体及び極性基を有す

るビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エンもしくは誘導体としては、下記一般式(6)で表されるものである。

【0017】

【化6】

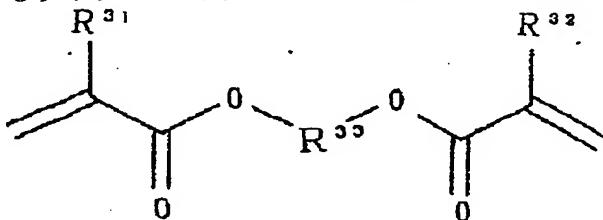


(6)

【0018】〔式(6)中、mは0又は1を示す。R¹¹～R¹⁹は互いに異なってもよく、カルボキシリル基、アセトキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、水素原子、炭化水素基より選ばれる置換基を表す。R^{c1}～R^{c8}は互いに異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基よりなる群から選ばれる。炭化水素基は、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ブチル基、シクロヘキシリル基、エチリデン基、プロピリデン基、ベンジル基等が挙げられる。〕

【0019】(D)の非晶質ポリオレフィンとは、前記一般式(6)と他の環状オレフィンとの開環重合体又はその水素添加物である。ここで、他の環状オレフィンの具体例としては、シクロペンテン、シクロオクтен、1,5-シクロオクテンタジエン、1,5,9-シクリドデカトリエン等のシクロオレフィン、ビシクロヘプト-2-エン、トリシクロ-3-デセン、トリシクロ-9-ウンデセン、テトラシクロ-3-ードデセン、ペンタシクロ-4-ペンタデセン、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン等のポリシクロアルケンが挙げられる。本発明における非晶質ポリオレフィンは、1種又は2種以上の混合物を使用してもよい。

【0020】更に、非晶質ポリオレフィンの中でも、(C)極性基を有するテトラ-3-ードデセンもしくはそ



(7)

【0023】〔式(7)中、R¹¹及びR¹⁹は互いに異なってもよく、水素又はメチル基を示す。R¹⁹は炭素数50以下の脂肪族基、脂環式基、芳香族基及びその基の中にS、N、O、Si、P、Fから選ばれる元素が含有してもよい。〕

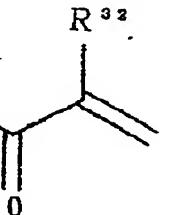
このうち、下記の一般式(1)で示される含イオウビス(メタ)アクリレート及び一般式(2)で示される脂環

10 の誘導体又は/及び極性基を有するビシクロヘプト-2-エンもしくはその誘導体の開環重合体又はこれら開環重合体の水素添加物と、(D)極性基を有するテトラ-3-ードデセンもしくはその誘導体又は/及び極性基を有するビシクロヘプト-2-エンもしくはその誘導体と他の環状オレフィンとの開環重合体又はこれら開環重合体の水素添加物が、光ディスク基板、プラスチック液晶基板、プラスチックカラーフィルムターブ、プラスチック太陽電池基板、タッチパネル等の部材として使用する際に、有機物又は無機物の蒸着及び塗布等の加工の際の密着性が良好であり、特に好ましい。

【0021】この場合、具体的な蒸着とは、SiO、ITO、SiO_x、Al等の薄膜の形成であり、塗布加工とは、例えばEVOH、PVDC等のバリア性樹脂のコーティングやカラー色素のコーティングが挙げられる。本発明の樹脂組成物のもう1つの成分は活性エネルギー線により硬化するビス(メタ)アクリレートである。活性エネルギー線により硬化するビス(メタ)アクリレートは、下記一般式(7)で示され、活性エネルギー線により硬化して樹脂となる。

30 【0022】

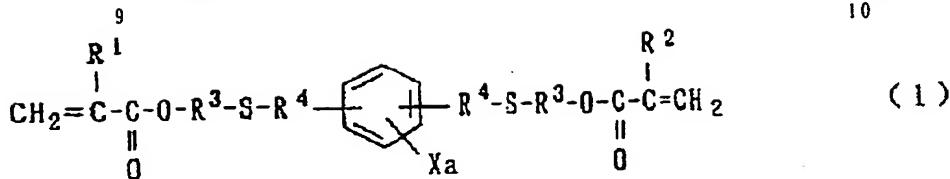
【化7】



40 骨格ビス(メタ)アクリレートより選ばれる少なくとも1種のビス(メタ)アクリレートよりなる組成物が耐薬品性、剛性等の面で好ましい。なお、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートないしメタクリレートを総称するものである。

【0024】

【化8】

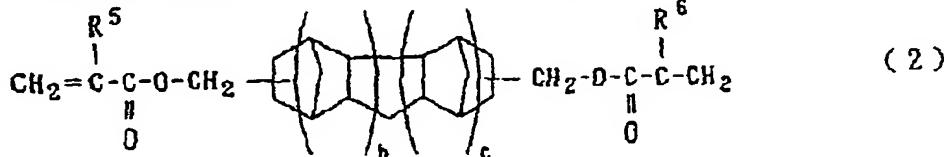


【0025】 [式(1)中、R'及びR'は、互いに異なってもよく、水素原子又はメチル基を示す。R'及びR'は、互いに異なってもよく、炭素鎖中に酸素原子及び/又は硫黄原子を有してもよい炭素数1~6の炭化水素基を示す。Xはハロゲン原子又は炭素数1~6のアルキル

基及び炭素数1~6のアルコキシ基から選ばれた置換基を示し、aは0~4の整数を示す。但し、aが2以上の整数の場合には、複数のXは互いに異なってもよい。]

【0026】

【化9】



【式(2)中、R'及びR'は、互いに異なってもよく、水素原子又はメチル基を示す。bは1又は2を示し、cは0又は1を示す。】

【0027】 上記の一般式(1)に示される含イオウビス(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、例えば、p-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン(R':メチル、R':メチル、R':エチレン、R':メチレン、1:0)、p-ビス(β-アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、m-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、m-ビス(β-アクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、p-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオ)キシリレン、p-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオ)テトラブロムキシリレン、m-ビス(β-メタクリロイルオキシエチルチオ)テトラクロロキシリレンなどが挙げられる。これらの化合物は、例えば特開昭62-195357号公報に示されている手法で合成することができる。

【0028】 上記の一般式(2)に示される脂環骨格ビス(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジアクリレート、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=ジメタクリレート、ビス(オキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン=アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6.5.1.1^{1,6,0,0}]ペンタデカン=ジアクリレート、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6.

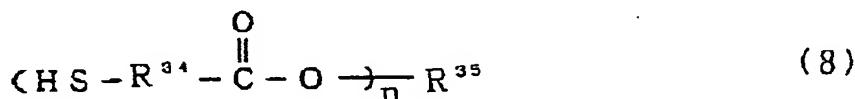
5.1.1^{1,6,0,0}]ペンタデカン=ジメタクリレート、ビス(オキシメチル)ペンタシクロ[6.5.1.1^{1,6,0,0}]ペンタデカン=

20 アクリレートメタクリレート及びこれらの混合物がある。これらのトリシクロデカン化合物及びペンタシクロペンタデカン化合物は、群内及び(又は)群間で2種以上併用してもよいこれらの化合物は、例えば、特開昭62-225508号公報に示されている手法で合成することができる。

【0029】 一般式(1)及び(2)で示されるビス(メタ)アクリレートは、単独もしくは2種以上を併用して用いることができる。一般式(1)の化合物を単独で用いる場合、活性エネルギー線により硬化した樹脂組成物の屈折率は、ナトリウムのD線(589.3nm)において室温で1.54~1.65となり、高屈折率を有する。また、一般式(2)の化合物を単独で用いる場合は比較的低い屈折率1.47~1.51となる。従って、一般式(1)及び(2)で示される化合物を2種以上併用することにより、1.47~1.65の間で所望の屈折率を有する活性エネルギー線により硬化した樹脂組成物を得ることができる。また、以上の一般式(1)及び(2)で示されるビス(メタ)アクリレートは、それ単独で重合させて使用することができるが、一般式(8)、(9)及び(10)で示される分子内に2個以上のチオール基を有するメルカブト化合物より選ばれる少なくとも1種のメルカブト化合物を配合することにより複屈折の低減、適度の韌性を付与することもできる。

【0030】

【化10】



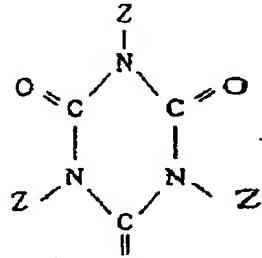
【式(8)中、複数のR³⁵は互に異っていてもよく、

50 それぞれメチレン基又はエチレン基を示す。R³⁵は炭

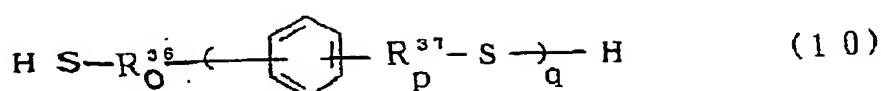
素鎖中に酸素原子及び／又は硫黄原子を含んでいてもよい炭素数2～15の炭化水素残基を示す。nは2～6の整数を示す。】

【0031】

【化11】



(9)



【式(10)中、 R^{36} 及び R^{37} は、互に異っていてもよく、炭素数1～3の炭化水素基を示す。 \circ 及び p はそれぞれ0又は1を示す。 q は1又は2を示す。】

【0033】上記の一般式(8)で示されるメルカブタン化合物は、2～6価のチオグリコール酸エステル又はチオプロピオン酸エステルである。具体例としては、例えばペントエリスリトールテトラキス(β -チオプロピオネート)、ペントエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(β -チオプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、ジエチレングリコールビス(β -チオプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(チオグリコレート)、トリエチレングリコールビス(β -チオプロピオネート)、トリエチレングリコールビス(チオグリコレート)、ジベンタエリスリトールヘキサキス(β -チオプロピオネート)、ジベンタエリスリトールヘキサキス(チオグリコレート)などが挙げられる。

【0034】上記の一般式(9)で示される化合物は、 ω -SH基含有トリイソシアヌレートである。具体例としては、例えば、トリス[2-(β -チオプロピオニルオキシ)エチル]トリイソシアヌレート、トリス(2-チオグリコニルオキシエチル)トリイソシアヌレート、トリス[2-(β -チオプロピオニルオキシエトキシ)エチル]トリイソシアヌレート、トリス(2-チオグリコニルオキシエトキシエチル)トリイソシアヌレート、トリス[3-(β -チオプロピオニルオキシ)プロピル]トリイソシアヌレート、トリス(3-チオグリコニルオキシプロピル)トリイソシアヌレートなどが挙げられる。上記の一般式(10)で示される化合物は α 、 ω -SH基含有化合物である。具体例としては、例えばベンゼンジメルカブタン、キシリレンジメルカブタン、4,4'-ジメルカブトジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

【式(9)中、Zは互に異っていてもよく、 $H-S-(CH_2)_r-(CO)(OCH_2-CH_2)_s-(CH_2)_t-$ を示す。但し r は1～4の整数、 s は1～4の整数、 t は0～2の整数をそれぞれ示す。】

【0032】

【化12】

【0035】更に、このビス(メタ)アクリレートには、上記メルカブト化合物のほかにビス(メタ)アクリレート100重量部に対して30重量部程度までの量でラジカル重合可能な他の単量体を混合して共重合させて製造することも可能である。この際に用いる他の単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メタクリロイルオキシメチルテトラシクロドデカン、メタクリロイルオキシメチルテトラシクロドデセン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2,2'-ビス[4-(β -メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(β -メタクリロイルオキシエトキシ)シクロヘキシル]プロパン、1,4-ビス(メタクリロイルオキシメチル)シクロヘキサン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート化合物、スチレン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン等の核及び(又は)側鎖置換及び非置換スチレンなどが挙げられる。これらの他の単量体の中でもメタクリロイルオキシメチルシクロドデカン、2,2'-ビス[4-(β -メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(β -メタクリロイルオキシエトキシ)シクロヘキシル]プロパン、1,4-ビス(メタクリロイルオキシメチル)シクロヘキサン、及びこれらの混合物が特に好ましい。更に、これには、少量の酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、充填剤等を含んでいてもよい。

【0036】本発明の樹脂組成物を構成する非晶質熱可塑性樹脂と活性エネルギー線により硬化するビス(メタ)アクリレートとの混合割合は、非晶質熱可塑性樹脂99～1重量%と活性エネルギー線により硬化するビス(メタ)アクリレート1～99重量%である。活性エ

エネルギー線により硬化するビス(メタ)アクリレートが1重量%未満であると耐薬品性の効果が得られず、99重量%を越えると強靭性が低下するので好ましくない。好ましくは、活性エネルギー線により硬化するビス(メタ)アクリレートが10～95重量%である。また、非晶質熱可塑性樹脂の屈折率とビス(メタ)アクリレートを活性エネルギー線により硬化した樹脂の屈折率との差が0.05以下、特に0.03以下であることが好ましい。屈折率の差が0.05を越えると透明性が低下するため、このような目的の用途には使用できない傾向にある。なお、この屈折率の測定は、25℃、波長589.3nm(ナトリウムD線)の条件下での測定結果である。

【0037】本発明の樹脂組成物は、活性エネルギー線により硬化させて部材となる。活性エネルギー線とは、紫外線、電子線等が挙げられる。部材の成型方法は、非晶質熱可塑性樹脂と活性エネルギー線により硬化するビス(メタ)アクリレートとの樹脂組成物の粘度に合わせて加工方法を選択することができる。例えば、樹脂組成物を押出成形した後、活性エネルギー線で硬化することにより成形する、樹脂組成物を溶媒に溶かしたものキヤストし、溶媒を蒸発させた後、活性エネルギー線で硬化させることにより成形する、また混合物の流動性が大きい場合は、直接ロール又はベルトにキャストさせる、又は研磨ガラス等よりなる少なくとも一面が活性エネルギー線を透過可能な2枚の相対する平板を用い、スペーサー等によりキャビティを形成させ周辺部をシールしてなる注入型に注入して、活性エネルギー線で硬化させることにより成形することができる。

【0038】活性エネルギー線で硬化させた部材が、アイソット衝撃強度0.5kgf·cm/cm以上であると強靭性に優れ好ましい傾向にあり、また平行光線透過率が80%以上であると、シート状又はフィルム状部材として透明性に優れ好ましい傾向にある。活性エネルギー線の照射量は樹脂組成物を硬化させる量であればよい。部材は、透明板、光学レンズ、光ディスク基板、プラスチック液晶基板、プラスチックカラーフィルタ、プラスチック太陽電池基板、タッチパネル、光学素子等のガラス基板に代えて使用する場合は、シート状又はフィルム状のものが好ましい。この場合、シート状又はフィルム状とは、長尺のものに限らず、短尺の平板状のものも含まれる。

【0039】活性エネルギー線が紫外線の場合は、例えば、ラジカルを発生する光重合開始剤を添加する公知のラジカル重合により硬化させる。光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェ

ニルホスフィンオキシド等が挙げられる。好みしい光開始剤としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾフェノンである。これら光重合開始剤は2種以上を併用してもよい。

【0040】光重合開始剤の添加量は、ビス(メタ)アクリレート100重量部に対し、通常0.01～1重量部、好みしくは0.02～0.3重量部である。光重合開始剤の添加量が多すぎると、重合が急激に進行し複屈折の増大をもたらすだけでなく色相も悪化する。また少なすぎると組成物を充分に硬化させることができなくなる。照射する活性エネルギー線の量は、光重合開始剤がラジカルを発生する範囲であれば任意であるが、極端に少ない場合は重合が不完全なため硬化物の耐熱性、機械特性が十分に発現されず、逆に極端に過剰な場合には硬化物の黄変等の光による劣化を生じるので、モノマーの組成及び光重合開始剤の種類、量に合わせて200～400nmの紫外線を、好みしくは0.1～200Jの範囲で照射する。使用するランプの具体例としては、メタルハライドランプ、高圧水銀灯ランプ等を挙げることができる。

【0041】硬化をすみやかに完了させる目的で、熱重合を併用してもよい。すなわち光照射と同時に組成物並びに型全体を通常30～300℃の範囲で加熱する。この場合は重合をよりよく完結するためにラジカル重合開始剤を添加してもよいが、過剰な使用は複屈折の増大と色相の悪化をもたらす。熱重合開始剤の具体例としてはベンゾイルバーオキシド、ジイソプロピルバーオキシカーボネート、t-ブチルバーオキシ(2-エチルヘキサンオエート)等が挙げられ、使用量はモノマー100重量部に対して1重量部以下が好みしい。更に、本発明において光照射によるラジカル重合を行った後、硬化物を加熱することにより重合反応の完結及び重合時に発生する内部歪を低減することも可能である。加熱温度は、硬化物の組成やガラス転移温度に合わせて適宜選択されるが、過剰な加熱は硬化物の色相悪化をもたらすため、ガラス転移温度付近かそれ以下の温度が好みしい。

【0042】
【実施例】以下、本発明の内容および効果を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の例に限定されるものではない。また、樹脂組成物及び部材の評価は、以下の方法により測定した。

〈平行光線透過率〉実施例及び比較例により得られた部材を、JIS-K7105に準拠し、大きさ5cm×5cm×1mmの試験片とし、スガ試験機械(株)製のHGM-2DPを用い、平行光線透過率(%)を測定した。

【0043】〈耐薬品性〉実施例及び比較例により得られた部材を大きさ1cm×1cm×1mmの試験片とし、該試験片を25℃のキシレンに24hr入れ、外観の腐食、溶解の状況を観察し、外観の変化のないもの：

○、膨潤、白化を生じたもの：△、樹脂が溶解し、形状をとどめないもの：×、とした。

(アイソット衝撃強度 (kgf·cm/cm)) 実施例及び比較例により得られ部材を、JIS-K 6911に準拠し、長さ 63.4 mm × 幅 12.7 mm × 厚さ 2 mm の大きさにし (厚さ 2 mm は 1 mm を積層して用いた) 機械加工及び研磨を行った試験片を作成し、アイソット衝撃試験器で測定した。

【0044】実施例 1

次のような方法で、極性基を有する非晶性ポリオレフィンを製造した。搅拌機、環流冷却器、三方コックを備えたフラスコ内を窒素ガスで置換し窒素気流下で、モノマーとして 8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}1^{7,10}] -3-ドデセン 10 重量部、分子量調整剤として 1-ヘキサン 12.1 重量部、溶媒として 1、2ジクロロエタン 400 重量部を加え、更に溶媒としてジエチルアルミニウムクロライドが 10 重量% である n-ヘキサン溶液を 1.7 重量部、6 塩化タンクステンが 2 重量% であるクロロベンゼン溶液 1.8 重量部、パラアルデヒドが 10 重量% である 1、2ジクロロエタン溶液 0.1 重量部を加え、60℃ で 5 時間反応させた。

【0045】上記反応物 100 重量部をテトラヒドロフラン 2000 重量部に溶解し、これに触媒として活性炭に担持させたパラジウム (5% 濃度パラジウム) 10 重量% を加え、仕込み水素圧を 150 kg/cm² とし、150℃ で 4 時間水素添加反応をおこなった。冷却後、容器中の水素ガスを放圧し、更に反応溶液から触媒を濾過した後メタノールを添加して、水素添加重合体である極性基を有する非晶性ポリオレフィンを得た。この重合体の屈折率は 1.51、ガラス転移温度 Tg は 168℃、固有粘度は 0.48 dl/g (30℃ クロロホルム中) 及び密度は 1.06 g/cm³ であった。

【0046】実施例 1

製造例 1 で重合した極性基を有する非晶性ポリオレフィン 100 g を塩化メチレン 200 g に溶かし、その中に、ビス (オキシメチル) トリシクロ [5.2.1.0^{1,6}] デカン=ジメタクリレート 100 g (硬化後の屈折率 1.49)、光開始剤として 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキシド (BASF 社製「ルシリントPO」) 0.05 g、ベンゾフェノン 0.05 g を均一に搅拌混合した後、塩化メチレンを飛ばして樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を、スペーサーとして厚さ 1 mm のシリコン板を用いた光学研磨ガラスの型に注入し、ガラス面上に在る出力 80 W/cm のメタルハライドランプにて、40 J/cm² のエネルギーになるよう約 20 分間照射した。照射後ガラス型を離型し硬化物の厚さ 1 mm の部材を得た。得られた部材について評価結果を表 1 に示した。

【0047】実施例 2

製造例 1 で重合した極性基を有する非晶性ポリオレフィン 200 g を塩化メチレン 200 g に溶かし、その中に、ビス (オキシメチル) トリシクロ [5.2.1.0^{1,6}] デカン=ジメタクリレート 800 g (硬化後の屈折率 1.49)、光開始剤として 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキシド (BASF 社製「ルシリントPO」) 0.4 g、ベンゾフェノン 0.4 g を均一に搅拌混合した後、この混合物を窒素雰囲気中にある金属ベルトにキャストしたシートに、出力 80 W/cm のメタルハライドランプにて、上面から 40 J/cm² のエネルギーになるよう約 5 分間照射した。厚さ 1 mm の硬化したシート (部材) を得た。得られた部材について評価結果を表 1 に示した。

【0048】実施例 3

実施例 1 において、樹脂組成物を、非晶性ポリオレフィンとして、日本ゼオン (株) 製、ゼオネックス 450、屈折率 1.53 のもの 20 g をキシレン 40 g に溶かし、その中に、ビス (オキシメチル) トリシクロ [5.2.1.0^{1,6}] デカン=ジメタクリレート 980 g (硬化後の屈折率 1.49)、光開始剤として 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキシド (BASF 社製「ルシリントPO」) 0.5 g、ベンゾフェノン 0.5 g に代えたほかは、同例と同様に部材を得た。得られた部材について評価結果を表 1 に示した。

【0049】実施例 4

ポリアリレート樹脂 (鐘淵化学 (株) 製、エリメック、屈折率 1.60) 100 g を塩化メチレン 100 g に溶かし、その中に、p-ビス (β-メタクリロイルオキシエチルチオ) キシリレン 900 g (硬化後の屈折率 1.60)、光開始剤として 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキシド (BASF 社製「ルシリントPO」) 0.5 g、ベンゾフェノン 0.5 g を均一に搅拌混合した後、この混合物を窒素雰囲気中にある金属ベルトにキャストしたシートに、80℃ で乾燥炉に入れ溶媒を蒸発乾燥させた後、出力 80 W/cm のメタルハライドランプにて、上面から 30 J/cm² のエネルギーになるよう約 5 分間照射した。厚さ 1 mm の硬化したシート (部材) を得た。得られた部材について評価結果を表 1 に示した。

【0050】実施例 5

実施例 1 において、樹脂組成物を、ポリメチルメタクリレート樹脂 (三菱レーヨン (株) 製、アクリペット V、屈折率 1.49) 50 g を塩化メチレン 50 g に溶かし、その中に、ビス (オキシメチル) トリシクロ [5.2.1.0^{1,6}] デカン=ジメタクリレート 950 g (硬化後の屈折率 1.49)、光開始剤として 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキシド (BASF 社製「ルシリントPO」) 0.5 g、ベンゾフェノン 0.5 g に代えたほかは、同例と同様に部

材を得た。得られた部材について評価結果を表1に示した。

【0051】実施例6

実施例1において、樹脂組成物を、ポリカーボネート（三菱エンジニアプラスチックス（株）製、ユーピロンH-4000、屈折率1.58）50gを塩化メチレン100gに溶かし、その中に、ビス（オキシメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{1,4}]デカン=ジメタクリレート950g（硬化後の屈折率1.49）、光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフェノスフィンオキシド（BASF社製「ルシリントPO」）0.5g、ベンゾフェノン0.5gに代えたほかは、同例と同様に部材を得た。得られた部材について評価結果を表1に示した。

【0052】比較例1

製造例1で重合した極性基を有する非晶性ポリオレフィンを40mm押出機に幅400mmのTダイスを取り付けた設備で、310℃で押し出し、150℃に加熱した400mmφのロールにキャストして、厚さ1mmのシートを得た。得られた部材について評価結果を表1に示し

20

表1

	A:B (重量%)	屈折率差	平行光線透過率(%)	耐薬品性	アイソット衝撃強さ(kgf·cm/cm)
実施例1	50:50	0.02	91	○	1.2
実施例2	80:20	0.02	92	○	0.9
実施例3	2:98	0.04	92	○	0.8
実施例4	10:90	0.00	85	○	0.9
実施例5	5:95	0.00	83	○	0.6
実施例6	5:95	0.09	9	○	0.5
比較例1	100:0	—	90	×	12
比較例2	100:0	—	92	×	3
比較例3	0:100	—	93	○	0.4

【0055】表1中、Aは非晶質熱可塑性樹脂、Bは活性エネルギー線により硬化可能なビス（メタ）アクリレートを示す。表1より、本願発明の樹脂組成物および該樹脂組成物よりなる部材は、耐薬品性に優れしており、実施例1と比較例3より、非晶質熱可塑性樹脂のみの部材に比較して、本発明の樹脂組成物よりなる部材はアイソット衝撃強さが大きいことがわかる。

【0056】

た。

比較例2

比較例1において、原料をポリカーボネート（三菱エンジニアプラスチックス（株）製、ユーピロンH-4000、屈折率1.58）に代え、270℃で押し出し、120℃に加熱した400mmφのロールにキャストしたほかは、同例と同様に厚さ1000μmのシートを得た。得られた部材について評価結果を表1に示した。

【0053】比較例3

10 実施例1において、樹脂組成物を、ビス（オキシメチル）トリシクロ[5.2.1.0^{1,4}]デカン=ジメタクリレート1000g（硬化後の屈折率1.49）、光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフェノスフィンオキシド（BASF社製「ルシリントPO」）0.5g、ベンゾフェノン0.5gを均一に混合攪拌した組成物に代えたほかは、同例と同様に部材を得た。得られた部材について評価結果を表1に示した。

【0054】

【表1】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、ガラス基板に代えて液晶基板、太陽電池基板、タッチパネル、光学素子等の基板等に使用するために必要な耐薬品性に優れており、該用途に使用する際、部材に成形するのが容易であり、ガラス基板より衝撃強度においても優れている。また、該樹脂組成物のうち、屈折率の差が0.05以下であると、耐薬品性に加え、透明性においても良好であり、該用途にはより好ましい。

40